METHOD FOR POLARISING PIEZOELECTRIC COMPONENTS, AND CORRESPONDING PIEZOELECTRIC COMPONENT

Patent number:

WO9931739

Publication date:

1999-06-24

Inventor:

CRAMER DIETER (DE); LUBITZ KARL (DE); SCHUH

CARSTEN (DE); STEINKOPFF THORSTEN (DE);

WOLFF ANDREAS (DE)

Applicant:

SIEMENS AG (DE); SIEMENS MATSUSHITA

COMPONENTS (DE); CRAMER DIETER (DE); LUBITZ KARL (DE); SCHUH CARSTEN (DE); STEINKOPFF

THORSTEN (DE); WOLFF ANDREAS (DE)

Classification:

- international:

H01L41/083; H01L41/24; H01L41/083; H01L41/24;

(IPC1-7): H01L41/083; H01L41/22

- european:

H01L41/083; H01L41/24

Application number: WO1998DE03687 19981215

Priority number(s): DE19971056182 19971217

Also published as:

EP1053568 (A1) EP1053568 (A0)

DE19756182 (A1)

EP1053568 (B1)

Cited documents:

PP0350941

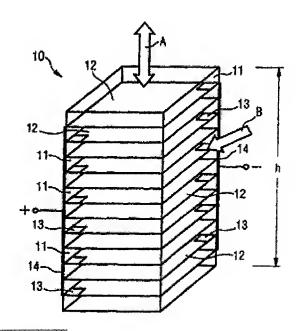
JP4239182

JP7240546

Report a data error here

Abstract of WO9931739

The invention relates to a method for polarising piezoelectric components, especially piezoelectric actuators, said components being made up of a number of piezoceramic layers with metal electrodes arranged in between. The inventive method is characterised by the following steps: a) a compressive stress (Tp) is applied to the component to be polarised before the polarisation process begins and until it has ended, said compressive stress counteracting the prolonging effect of the electric polarisation field to be applied and the value of the compressive stress (Tp) corresponding to Tp<Td and Tp>0 and preferably to Tp>/=Tb, Td being equal to the limit pressure determined by the deviation from the elastic lines and Tb being equal to the static pressure applied when the component is later operated; and b) an electric polarisation field is applied to the component, the field strength applied being greater than the coercive field strength for the component.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H01L 41/083, 41/22

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/31739

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. Juni 1999 (24.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE98/03687

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Dezember 1998

(15.12.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 56 182.9

17. Dezember 1997 (17.12.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2,

D-80333 München (DE). SIEMENS MATSUSHITA COM-PONENTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Balanstrasse 73,

D-81541 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CRAMER, Dieter [DE/DE]; Valleyerweg 10, D-83607 Holzkirchen (DE). LUBITZ, Karl [DE/DE]; Röntgenstrasse 20, D-85521 Ottobrunn (DE). SCHUH, Carsten [DE/DE]; Brunnenstrasse 73, D-85598 Baldham (DE), STEINKOPFF, Thorsten [DE/DE]; Ilchinger Strasse 1, D-85614 Eglharting (DE). WOLFF, Andreas [DE/DE]; Therese-Giehse-Allee 84, D-81739 München (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter:

SIEMENS AKTIENGE-

SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR POLARISING PIEZOELECTRIC COMPONENTS, AND CORRESPONDING PIEZOELECTRIC COMPO-

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM POLARISIEREN VON PIEZOELEKTRISCHEN BAUELEMENTEN UND PIEZOELEK-TRISCHES BAUELEMENT

(57) Abstract

The invention relates to a method for polarising piezoelectric components, especially piezoelectric actuators, said components being made up of a number of piezoceramic layers with metal electrodes arranged in between. The inventive method is characterised by the following steps: a) a compressive stress (Tp) is applied to the component to be polarised before the polarisation process begins and until it has ended, said compressive stress counteracting the prolonging effect of the electric polarisation field to be applied and the value of the compressive stress (Tp) corresponding to Tp<Td and Tp>0 and preferably to Tp≥Tb, Td being equal to the limit pressure determined by the deviation from the elastic lines and Tb being equal to the static pressure applied when the component is later operated; and b) an electric polarisation field is applied to the component, the field strength applied being greater than the coercive field strength for the component.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Polarisieren von piezoelektrischen Bauelementen, insbesondere Piezoaktoren beschrieben, wobei die Bauelemente aus einer Vielzahl von Piezokeramik-Schichten und dazwischen liegenden Metal-

lelektroden gebildet sind. Das Verfahren ist erfindungsgemäß durch folgende Schritte gekennzeichnet: a) Anlegen einer Druckspannung (Tp) an das zu polarisierende Bauelement vor Beginn der Polarisation und bis zum Ende der Polarisation, wobei die Druckspannung (Tp) der verlängernden Wirkung des anzulegenden elektrischen Polarisationsfelds entgegenwirkt und wobei für den Wert der Druckspannung Tp gilt: Tp < Td und Tp > 0 und vorzugsweise Tp≥Tb, mit Td gleich dem Grenzdruck, der durch die Abweichung von der elastischen Geraden bestimmt ist und Tb gleich dem statischen Druck, der im späteren Betrieb des Bauelements angelegt wird; und b) Anlegen eines elektrischen Polarisationsfelds an das Bauelement, wobei die angelegte Feldstärke größer ist als die Koerzitivfeldstärke für das Bauelement.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

l .								
ŀ	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
ĺ	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
l	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ı	ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Maurelanien	UG	Uganda
l	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vcreinigte Staaten von
	CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	$\mathbf{u}\mathbf{z}$	Usbekistan
	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
l	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawicn
	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
ŀ	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
1	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
1	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
ĺ	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
1								

Beschreibung

Verfahren zum Polarisieren von piezoelektrischen Bauelementen und piezoelektrisches Bauelement.

5

10

15

25

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polarisieren von piezoelektrischen Bauelementen, insbesondere Piezoaktoren, die aus einer Vielzahl von Piezokeramik-schichten und dazwischen liegenden Metallelektroden gebildet sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein entsprechendes piezoelektrisches Bauelement.

Piezoelektrische Bauelemente der genannten Art, beziehungsweise piezoelektrische monolithische Vielschicht-Piezoaktoren
bestehen üblicherweise aus gemeinsam gesinterten Stapeln von
Piezokeramik-Schichten mit dazwischen liegenden Metallelektroden. Jede Metallelektrode weist eine Aussparung auf, um
dort die elektrischen Spannungen unterschiedlicher Polarität
beim Polarisieren und beim späteren Betrieb des Bauelements
zuzuführen. Die Aussparungen sind an jeder zweiten Elektrode
an jeweils zwei gegenüberliegenden Kanten oder Seiten ausgebildet. Im Bereich der Aussparungen der Elektroden sind die
jeweils übernächsten Elektroden mit einer von oben nach unten
durchgehenden Metallisierungsbahn verbunden. Ein solches Bauelement ist in Figur 1 dargestellt und wird im Rahmen der Figurenbeschreibung näher erläutert.

Bei Betrieb solcher Bauelemente parallel zur Polarisationsrichtung werden zwar große Kräfte, aber nur kleine relative Auslenkungen erreicht. Zur Erzielung geringer Betriebsspannungen bestehen die Bauelemente aus einer Vielzahl von Ein-

2

zelschichten. Zur Polarisierung der Bauelemente wird an diese ein elektrisches Polarisationsfeld angelegt, wodurch sich eine maximale remanente Polarisation und eine geordnete Verteilung der in Feldrichtung in den Kristallen der Keramik ausgerichteten Domänen gegenüber dem unpolarisierten Ausgangszustand ergibt. Nach der Polarisation ist das Bauelement bleibend in Richtung des angelegten Felds beziehungsweise der remanenten Polarisation verlängert. Diese bleibende Verlängerung hat zur Folge, daß im inaktiven und nicht durch Feldeinwirkung verlängerten Kontaktierungsbereich Zugspannungen auftreten. Dadurch können im piezoelektrisch inaktiven Kontaktierungsbereich bei der Polarisierung des Bauelements Risse parallel zu den Elektroden auftreten, die zwar im Übergangsbereich zum aktiven Bereich des Bauelements zum Stillstand kommen, die aber im späteren Betrieb des Bauelements zu Folgeschäden und schließlich zum Ausfall des Bauelements führen können. Weiterhin ist bei den bekannten Bauelementen von Nachteil, daß sich die Bauelemente nach Inbetriebnahme innerhalb der ersten Betriebszyklen noch in ihrer Länge und/oder ihrem Arbeitshub verändern. Die Bauelemente erreichen somit erst nach einer längeren Betriebsdauer ihren endgültigen Zustand, wodurch eine Nachjustage während des Betriebs notwendig wird. Dies ist insbesondere deshalb von Nachteil, da die Bauelemente üblicherweise im eingeklemmten Zustand betrieben werden. Es besteht deshalb ein Bedarf nach piezoelektrischen Bauteilen, die mit dem Betriebsbeginn des Bauteils eine stabile Anwendung gestatten.

Um das Auftreten von Polungsrissen zu vermeiden ist aus der EP-A-0 479 328 ein Verfahren bekannt, bei dem durch ein aufwendiges Sonderbedruckungs- und Stapelverfahren im inaktiven

3

Kontaktierungsbereich parallel zu den Elektroden in den Keramikschichten vorbeugend Entlastungsschlitze erzeugt werden. Diese Entlastungsschlitze sollen die bei der Polarisierung entstehenden mechanischen Zugspannungen ähnlich wie die Polungsrisse selbst entlasten. Allerdings wird bei derartig ausgebildeten Bauelementen aufgrund der noch auftretenden Längenänderungen nach Betriebsbeginn ein stabiler Betriebszustand erst nach einer Reihe von Betriebszyklen erreicht.

Weiterhin ist bereits in allgemeiner Weise angedeutet worden, daß durch gleichzeitige Druckbelastung mit einem Druck von 30 bis 40 MPa bei der Polarisierung Polungsrisse vermieden werden können. Diese hohen Drücke können zwar zur Vermeidung von Polungsrissen beitragen, allerdings führen sie nicht zu einem 15 stabilen Betrieb des Bauelements mit optimalen Kennwerten direkt ab Betriebsbeginn des Bauteils.

20

Ausgehend vom genannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Polarisieren von piezoelektrischen Bauelementen derart weiterzubilden, daß die genannten Nachteile vermieden werden. Insbesondere soll ein Verfahren bereitgestellt werden, durch das die Bauelemente auf solch eine Weise polarisiert werden, daß sie direkt ab Betriebsbeginn einen stabilen Betrieb mit opti-25 malen Kennwerten ermöglichen, ohne daß es einer Nachjustage bedarf. Weiterhin soll auch erreicht werden, daß die Anzahl und die Größe der entstehenden Polungsrisse reduziert wird. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung soll ein piezoelektrisches Bauteil mit diesen vorteilhaften Eigenschaften bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung durch ein Verfahren der oben genannten Art gelöst, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist: a) Anlegen einer Druckspannung Tp an das zu polarisierende Bauelement vor Be-5 ginn der Polarisation und bis zum Ende der Polarisation, wobei die Druckspannung Tp der verlängernden Wirkung des anzulegenden elektrischen Polarisationsfelds entgegenwirkt und wobei für den Wert der Druckspannung Tp gilt: Tp < Td und Tp > 0, mit Td gleich dem Grenzdruck, der durch die Abweichung von der elastischen Geraden bestimmt ist; und b) Anlegen eines elektrischen Polarisationsfelds an das Bauelement, wobei die angelegte Feldstärke größer ist als die Koerzitivfeldstärke für das Bauelement.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein über die gesam-15 te Betriebsdauer des Bauelements -das heißt direkt ab Betriebsbeginn des Bauteils- stabiler Betriebszustand mit stabilen Kennwerten und einem stabilen Polarisierungszustand ermöglicht. Ein aufwendiges Nachjustieren der Bauelemente im eingebauten Zustand nach einer Reihe von Betriebszyklen kann somit entfallen. Da die Bauelemente üblicherweise eine maximale Betriebsdauer von bis zu 1x10° Betriebszyklen haben, kann die Lebensdauer der Bauelemente optimal ausgenutzt werden, was neben verringerten Standzeiten der mit den Bauelementen bestückten Vorrichtungen auch zu einer erheblichen Kostenreduktion führt. Weiterhin wird die Anzahl und Größe der auftretenden Polungsrisse reduziert.

20

Durch das erfindungsgemäße Polarisationsverfahren wird beispielsweise erreicht, daß das Bauelement unter anderem einen im Betrieb stabileren thermischen Ausdehnungskoeffizienten

aufweist, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, unerwünschte Effekte durch thermische Längenänderungen über konstruktive Maßnahmen zu kompensieren.

5 Das Keramikmaterial hat vorzugsweise eine Struktur, die das Auftreten von Piezoelektrizität gestattet. Dies wird durch Ferroelektrika mit Perowskitstruktur erreicht. Hierbei tritt bei Unterschreiten der Curietemperatur eine spontane Polarisation und damit auch eine Längenänderung auf, die mit einer Deformation des Kristallgitters verbunden ist. Die Deformation ergibt sich aus der Tatsache, daß nach dem Sintern der Keramik jedes kristalline Korn von anderen Körnern umgeben ist. Bei der Umwandlung in den ferroelektrischen Zustand wird jedes Korn spontan deformiert, gleichzeitig aber auch durch benachbarte Körner behindert. Auftretende innere Spannungen 15 können teilweise nur durch Ausbildung von Domänen in den Körnern abgebaut werden. Dabei handelt es sich um eine tetragonale oder rhomboedrische Verzerrung des ursprünglichen kubischen Gitters, wodurch sich 180°- und 90°-Domänen in der tetragonalen Phase und 180°-, 71°- beziehungsweise 109°-Domänen in der rhomboedrischen Phase bilden. Nach der spontanen Polarisation sind die Dipolmomente der einzelnen Domänen so ausgerichtet, daß sie sich aufgrund der statistisch verteilten Polarisations-richtungen kompensieren. Dies ist in Figur 2a dargestellt und wird weiter unten näher beschrieben. Durch Einwirkung eines elektrischen Polarisationsfelds werden die Dipole in den einzelnen Kristalliten orientiert, wodurch eine Polarisation und Längenänderung des gesamten Körpers auftritt. Eine solche Polarisation ist in Figur 2b dargestellt und wird im Rahmen der Figurenbeschreibung näher erläutert.

6

Als Metallelektroden können beispielsweise -jedoch nicht ausschließlich- AgPd-Elektroden verwendet werden.

5 Erfindungsgemäß wird die Polarisation nicht am freien Bauteil, sondern unter einer gleichzeitig anliegenden Druckspannung Tp durchgeführt. Für die Druckspannung Tp, die der verlängernden Wirkung des elektrischen Polarisationsfelds entgegenwirkt und bereits vor Beginn des Anlegens der elektrischen Feldstärke bis zum Ende der Polarisation aufgebracht wird, gelten erfindungsgemäß zwei Einschränkungen.

Zunächst ist die Druckspannung Tp kleiner als der Grenzdruck Td zu wählen. Der Grenzdruck Td ergibt sich wie folgt: Sowohl in einer unpolarisierten als auch in einer polarisierten Piezokeramik lassen sich ab einem bestimmten Druck oder Zug, der durch die Abweichung von der elastischen Gerade im Spannungs-Dehnungs-Diagramm bestimmt ist, Domanen durch die Bewegung von 90°-, beziehungsweise 71°/109°-Domänenwänden umschalten, so daß auch nach Entfernen der mechanischen Belastung eine bleibende Längenänderung vorliegt. Dieser Druck wird im Sinne der vorliegenden Erfindung als Grenzdruck Td bezeichnet. Durch die Wahl der Druckspannung Tp kleiner als der Grenzdruck Td wird erreicht, daß nach der Polarisation noch ein ausreichend großer Anteil von schaltbaren und zur Auslenkung beitragenden Domänenwänden verbleibt. Der Grenzdruck Td hängt vom verwendeten Piezokeramikmaterial ab. Vorteilhaft beträgt der Grenzdruck Td < 20 MPa. Weiterhin muß die Druckspannung Tp größer als Null gewählt werden.

30

Nach der Beaufschlagung des zu polarisierenden Bauteils mit

7

der Druckspannung Tp wird an das Bauelement ein elektrisches Polarisationsfeld angelegt, wobei die elektrische Feldstärke größer ist als die Koerzitivfeldstärke für das Bauelement. Dadurch wird das Bauelement in der vorstehend beschriebenen Weise polarisiert.

Der zeitliche Verlauf der bei der Polarisierung anliegenden Spannung kann einem trapezförmigen Verlauf entsprechen. Es ist aber auch ein sinusförmiger Verlauf, insbesondere mit variabler Frequenz denkbar. Insbesondere ist ein dem Betriebsfall mit maximaler Betriebsspannung entsprechender Verlauf am Ende der Polarisation vorteilhaft.

15

Durch die erfindungsgemäß gewählte Druckspannung Tp hat das Bauelement nach der Polarisierung eine geringe Längenänderung gegenüber dem unpolarisierten Ausgangszustand, was eine entsprechende Reduzierung der Zugspannungen im inaktiven Kontaktierungsbereich und eine sich daraus ableitende Reduktion der Anzahl und Größe von Polungsrissen zur Folge hat. Gleichzeitig ist die Höhe der Druckspannung Tp ausreichend niedrig gewählt, so daß nach der Polarisierung eine ausreichend große Anzahl an schaltbaren und zur Auslenkung beitragenden Domänenwänden verbleibt. Bei Verwendung eines zu hohen Drucks, wie dies beispielsweise zum Stand der Technik beschrieben wurde, können zwar die Polungsrisse vermieden werden, allerdings verbleibt nur ein sehr geringer Anteil von schaltbaren und zur Auslenkung beitragenden Domänenwänden. Bei deutlich niedrigerem Betriebsdruck ergibt sich dann der Nachteil eines instabilen Betriebs und die nachträgliche Entstehung von Rissen. Die erfindungsgemäße Polarisierung hat demnach zur Folge, daß die bei üblicher Polarisierung erreichbare Remanenz

8

verringert ist. Dies hat allerdings den Vorteil, daß das Bauelement direkt ab Betriebsbeginn mit stabilen Kennwerten betrieben werden kann.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens ergeben sich aus den rückbezogenen Unteransprüchen.

Erfindungsgemäß kann für den Wert der Druckspannung Tp weiterhin gelten: $Tp \geq Tb$, mit Tb gleich dem statischen Druck, der im späteren Betrieb des Bauelements angelegt wird.

10

Im statischen und besonders im dynamischen Betrieb werden die Bauelemente in der Regel mit einem statischen Druck Tb beaufschlagt. Diese Vorlast hat zum Ziel, einen kraftschlüssigen Betrieb ohne Spalteneffekte zu gewährleisten sowie das Auftreten von dynamischen, trägheitsbedingten Zugspannungen zu verhindern. Vorteilhafte Werte für den statischen Druck liegen zwischen 10 und 20 MPa.

In weiterer Ausgestaltung kann die Druckspannung Tp einen Wert aufweisen, bei dem sich die Länge des Bauelements nach der Polarisation nur um maximal +30% bis -10% der bei druckloser Polarisation erreichten Längenänderung verändert. Dieser Wert ist materialabhängig und wird vorteilhaft experimentell ermittelt. Die Längenänderung bezieht sich in gleicher Weise auf das druckentlastete oder mit Druck beaufschlagte Bauelement.

Erfindungsgemäß kann die Druckspannung Tp einen Wert von 10 bis 20 MPa, vorzugsweise 15 bis 20 MPa aufweisen. Dies entspricht bei einem Bauelement mit einem Grundquerschnitt von 10

25

50mm² etwa einer Last von 1 kN./mm². Bei einem solchen Wert für die Druckspannung Tp wird erreicht, daß die Druckspannung bei den oben beschriebenen vorteilhaften Werten für den Grenzdruck Td und den statischen Druck Tb die erforderlichen Bedingungen erfüllt.

Vorteilhaft kann die Druckspannung Tp über ein hydraulisches oder ein pneumatisches System, oder aber durch Federkraft aufgebracht werden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die genannten Beispiele beschränkt.

In weiterer Ausgestaltung kann das elektrische Polarisationsfeld eine Feldstärke aufweisen, die kleiner ist als die Durchschlagsfestigkeit des Bauelements. Vorteilhaft ist sie experimentell so einzustellen, daß ein optimaler Arbeitshub des Bauelements erreicht wird. Vorteilhaft kann die Feldstärke dem zwei- bis fünffachen Wert der Koerzitivfeldstärke entsprechen.

20 In weiterer Ausgestaltung weist das elektrische Polarisationsfeld eine Feldstärke von 2 bis 2.5 kV/mm auf.

Erfindungsgemäß kann die Polarisation bei einer Polarisationstemperatur von 20 bis 150°C durchgeführt werden.

Vorteilhaft wird die Polarisation des Bauelements in einem isolierenden Medium durchgeführt, insbesondere in Luft, Öl oder Schutzgas.

Die Polarisationszeit kann erfindungsgemäß bis zu 700 Sekunden, vorzugsweise etwa 500 Sekunden betragen.

25

Durch das erfindungsgemäße Verfahren zum Polarisieren von Bauelementen wird erreicht, daß die Bauelemente von Betriebsbeginn an stabile Kennwerte aufweisen. Weiterhin wird die Anzahl und Größe der auftretenden Polungsrisse reduziert. Das erfindungsgemäße Verfahren trägt dem Umstand Rechnung, daß bei im Großsignal mit hohen Feldstärken (siehe oben) betriebenen piezoelektrischen Bauelementen der kleinere Teil der Auslenkung durch den linearen, reversiblen, der Remanenz proportionalen Anteil des Piezoeffekts gegeben wird, und daß der größere Teil der Auslenkung durch die Bewegung von Domänenwänden bewirkt wird. Durch den erfindungsgemäß gewählten spezifischen Wert für die Druckspannung Tp wird während der Polarisation der Bauelemente erreicht, daß ein ausreichend großer Anteil von schaltbaren und zur Auslenkung beitragenden Domänenwänden verbleibt und gleichzeitig eine vorteilhafte Polarisation durchgeführt werden kann.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Polarisierungsverfahrens 20 kann leicht überprüft werden, indem das polarisierte Bauelement über seine Curietemperatur erwärmt und somit einer thermischen Depolarisierung unterworfen wird und gleichzeitig seine Längenänderung bestimmt wird, die maximal 30% des bei einer drucklosen Polarisierung auftretenden Werts erreichen darf.

Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein piezoelektrisches Bauelement bereitgestellt, insbesondere ein Piezoaktor, mit einer Vielzahl von Piezokeramik-Schichten und dazwischen liegenden Metallelektroden, wobei das Bauelement durch Anlegen eines elektrischen Polarisationsfelds polarisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauelement unter Anlegen einer Druckspannung Tp vor Beginn der Polarisation und bis zum Ende der Polarisation polarisiert ist, wobei die Druckspannung Tp der verlängernden Wirkung des anzulegenden elektrischen Polarisationsfelds entgegenwirkt und wobei für den Wert der Druckspannung Tp gilt: Tp < Td und Tp > 0, mit Td gleich dem Grenzdruck, der durch die Abweichung von der elastischen Geraden bestimmt ist.

Das erfindungsgemäße Bauelement weist stabile Kennwerte direkt ab Betriebsbeginn auf, so daß ein nachteiliges Nachjustieren zu einem späteren Zeitpunkt unterbleiben kann.

Gleichzeitig wird die Anzahl und Größe der Polungsrisse verringert, was die Lebensdauer des Bauelements verlängert. Im Hinblick auf die Vorteile, Wirkungen, Effekte und Funktionen des erfindungsgemäßen Bauelements wird auf die vorstehenden Ausführungen zum erfindungsgemäßen Verfahren vollinhaltlich Bezug genommen und hiermit verwiesen.

20 Bevorzugte Ausgestaltungen des piezoelektrischen Bauelements ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Bevorzugt ist das Bauelement nach einem wie vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt.

25

Vorteilhaft sind die einzelnen Metallelektroden über Metallisierungsbahnen miteinander verbunden.

In weiterer Ausgestaltung kann das Bauelement bis zu 1000 Einzelschichten, vorzugsweise 200 bis 400 Einzelschichten aufweisen.

Erfindungsgemäß kann das Bauelement eine Stapelhöhe von 5 bis 40 mm aufweisen.

In weiterer Ausgestaltung kann das Bauelement einen Arbeitshub von 5 bis 60 μm aufweisen.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung näher erläutert. Es 10 zeigt:

Figur 1 in schematischer Ansicht den Aufbau eines piezoelektrischen Bauelements; und

15 Figur 2a bis 2c verschiedene Polarisationszustände des Bauelements bei unterschiedlichen Bedingungen.

In Figur 1 ist ein als monolithischer Vielschicht-Piezoaktor ausgebildetes piezoelektrisches Bauelement 10 dargestellt.

Das Bauelement 10 kann beispielsweise als Ventilantrieb fungieren und hat eine Betriebsdauer von bis zu 1x10° Betriebszyklen. Das Bauelement 10 weist eine Vielzahl von Piezokeramikschichten 11 und dazwischen liegenden Metallelektroden 12 auf. Die Metallelektroden 12 weisen jeweils eine Aussparung 13 auf, wobei die Aussparungen 13 benachbarter Elektroden 12 jeweils an gegenüberliegenden Kanten oder Seiten der Elektroden 12 ausgebildet sind. Die im Bereich der Aussparungen 13 an die Oberfläche tretenden jeweiligen benachbarten, übernächsten Elektroden 12 sind über Metallisierungsbahnen 14 untereinander verbunden. Über die Metallisierungsbahnen 14 kann das Bauelement 10 mit einem elektrischen Feld zunächst zur

13

Polarisierung und anschließend zum Betrieb beaufschlagt werden.

Um mit dem Bauelement 10 Arbeitshübe von 5 bis 60 μ m errei-5 chen zu können, ist eine Stapelhöhe h von 5 bis 40 mm erforderlich, was einer Anzahl von bis zu 1000 Einzelschichten 11, 12 entspricht.

Nach Unterschreiten der Curietemperatur weisen die gesinterten Keramikkörner der Keramikschichten 11 eine spontane Polarisation auf, die mit einer Deformation des Kristallgitters
verbunden ist. Auftretende innere Spannungen können teilweise
nur durch die Ausbildung von Domänen in den Körnern abgebaut
werden. Nach der spontanen Polarisation sind die Dipolmomente
der einzelnen Domänen so ausgerichtet, daß sie sich aufgrund
der statistisch verteilten Polarisationsrichtungen kompensieren. Dies ist durch die entsprechenden Pfeile in Figur 2a
dargestellt.

Durch Einwirkung eines elektrischen Polarisationsfelds am freien und ohne Druckspannung Tp beaufschlagten Bauelement 10 werden die Dipole in den einzelnen Kristalliten orientiert, wodurch eine Polarisation und Längenänderung des gesamten Körpers in Pfeilrichtung A auftritt. Eine solche Polarisation ist in Figur 2b dargestellt.

Durch die auftretenden Zugspannungen im inaktiven Kontaktierungsbereich B können bei der Polarisierung die sogenannten Polungsrisse auftreten. erfindungsgemäßen Polarisierungsverfahrens beschrieben.

Das zu polarisierende Bauelement 10 kann in ein Polarisationsmedium -beispielsweise Luft, Öl oder Schutzgas- eingebracht und wahlweise auf eine Polarisationstemperatur von 20 bis 150 °C gebracht werden. Bereits vor dem eigentlichen Polarisationsschritt wird das Bauelement mit einer Druckspannung Tp von 10 bis 20 MPa beaufschlagt. Dabei wirkt die Druckspannung Tp der verlängernden Wirkung des Polarisations-10 felds, die durch den Pfeil A angedeutet ist, entgegen. Die Druckspannung Tp auf das Bauelement 10 wird während der gesamten Polarisation aufrechterhalten. Anschließend wird an dem Bauelement 10 über die Metallierungsbahnen 14 ein elektrisches Polarisationsfeld mit einer Stärke von 2 bis 2.5 15 kV/mm angelegt, was in Figur 1 durch die Symbole "+ und -" angedeutet ist. Nach Ablauf einer ausreichenden Polarisationszeit von etwa 500 Sekunden wird die Polarisation beendet, und das Bauelement 10 kann in den Betrieb übernommen werden.

Die erfindungsgemäße Polarisierung hat zur Folge, daß die bei üblicher, druckloser Polarisierung erreichbare Remanenz gemäß Figur 2b zunächst verringert ist. Dies ist in Figur 2c dargestellt. Allerdings verbleibt ein größerer Anteil von im Großsignalbetrieb schaltbaren und zur Auslenkung beitragenden Domänenwänden. Weiterhin ist durch die im Vergleich zu Figur 2b vorhandene geringere Polung gemäß Figur 2c eine Reduzierung der Anzahl und Größe von Polungsrissen möglich. Das gemäß Figur 2c polarisierte Bauelement 10 weist einen stabilen Betrieb mit entsprechenden stabilen Kennwerten direkt ab Betriebsaufnahme auf, so daß Einschwing-Betriebszyklen nach Betriebsaufnahme sowie ein nachteiliges Nachjustieren entfallen

15

können.

Die Polarisation der Bauelemente kann gemäß einer ersten Ausführungsvariante zunächst in einer separaten Vorrichtung durchgeführt werden. Nach der Polarisierung wird das Bauelement aus dieser Vorrichtung entnommen und in seiner dafür vorgesehenen Betriebsumgebung eingebaut. Nach dem Einbau des polarisierten Bauelements wird das Bauelement anschließend mit einem für den Betrieb vorteilhaften statischen Druck Tb beaufschlagt.

Gemäß einer anderen Ausführungsvariante erfolgt die Polarisation des Bauelements am späteren Betriebsort des Bauelements. Das hat den Vorteil, daß die Druckspannung Tp nach Beendigung der Polarisation nicht mehr entfernt werden muß. Das Bauelement kann also zunächst unpolarisiert in seine endgültige Betriebsumgebung eingebaut, mit Druck beaufschlagt, polarisiert und anschließend betrieben werden. Da das Bauteil bei der erfindungsgemäßen Polarisierung seine Gesamtlänge nur geringfügig ändert, kann eine entsprechende Anordnung wie folgt realisiert werden: Das unpolarisierte Bauelement -beispielsweise ein Aktor- wird in das Innere einer mit einem festen Boden verschlossenen Rohrfeder eingesetzt. Die Rohrfeder wird mit einer dem Polarisationsdruck Tp, beziehungsweise dem Be-25 triebsdruck entsprechenden Kraft gedehnt. Anschließend wird eine Deckplatte in die Rohrfeder eingesetzt und mit der Rohrfeder verschweißt. Der so unter Druckspannung in die Rohrfeder eingebaute Aktor wird anschließend erfindungsgemäß polarisiert und in gleicher Anordnung betrieben.

Patentansprüche

- Verfahren zum Polarisieren von piezoelektrischen Bauele-1) menten, insbesondere Piezoaktoren, die aus einer Vielzahl von Piezokeramik-Schichten und dazwischen liegenden 5 Metallelektroden gebildet sind, gekennzeichnet durch folgende Schritte: a) Anlegen einer Druckspannung Tp an das zu polarisierende Bauelement vor Beginn der Polarisation und bis zum Ende der Polarisation, wobei die Druckspannung Tp der verlängernden Wirkung des anzule-10 genden elektrischen Polarisationsfelds entgegenwirkt und wobei für den Wert der Druckspannung Tp gilt: Tp < Td und Tp > 0, mit Td gleich dem Grenzdruck, der durch die Abweichung von der elastischen Geraden bestimmt ist; und b) Anlegen eines elektrischen Polarisationsfelds an das 15 Bauelement, wobei die angelegte Feldstärke größer ist als die Koerzitivfeldstärke für das Bauelement.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für den Wert der Druckspannung Tp weiterhin gilt: Tp ≥ Tb, mit Tb gleich dem statischen Druck, der im späteren Betrieb des Bauelements angelegt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckspannung Tp einen Wert aufweist, bei
 dem sich die Länge des Bauelements nach der Polarisation
 um maximal +30% bis -10% des bei druckloser Polarisation
 erreichten Werts verändert.
- 30 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckspannung Tp einen Wert von 10

17

bis 20 MPa, vorzugsweise 15 bis 20 MPa aufweist.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckspannung Tp über ein hydraulisches oder pneumatisches System oder durch Federkraft aufgebracht wird.

5

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Polarisationsfeld eine
 Feldstärke aufweist, die kleiner ist als die Durchschlagfestigkeit des Bauelements und insbesondere dem
 zwei- bis fünffachen Wert der Koerzitivfeldstärke entspricht.
- 15 7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Polarisationsfeld eine Feldstärke von 2 bis 2.5 kV/mm aufweist.
- 8) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch ge20 kennzeichnet, daß die Polarisation bei einer Polarisationstemperatur von 20 bis 150 °C durchgeführt wird.
- 9) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polarisation in einem isolierenden Medium durchgeführt wird, insbesondere in Luft, Öl oder Schutzgas.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polarisationszeit bis 700 Sekunden, insbesondere etwa 500 Sekunden beträgt.

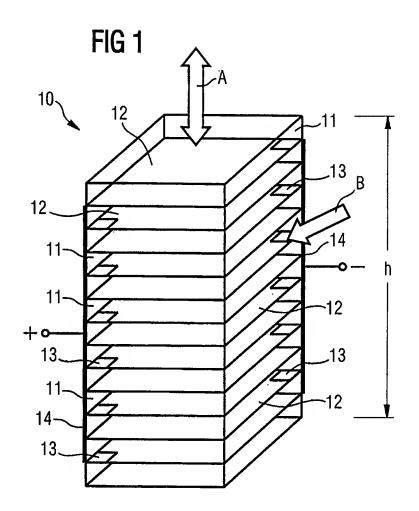
5

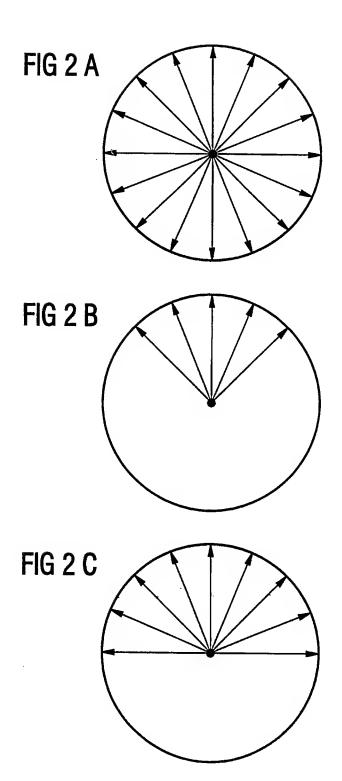
- Piezoelektrisches Bauelement, insbesondere Piezoaktor, 11) mit einer Vielzahl von Piezokeramikschichten (11) und dazwischen liegenden Metallelektroden (12), wobei das Bauelement (10) durch Anlegen eines elektrischen Polarisationsfelds polarisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauelement (10) unter Anlegen einer Druckspannung Tp vor Beginn der Polarisation und bis zum Ende der Polarisation polarisiert ist, wobei die Druckspannung Tp der verlängernden Wirkung des anzulegenden elektrischen Polarisationsfelds entgegenwirkt und wobei für den Wert 10 der Druckspannung Tp gilt: Tp < Td und Tp > 0, mit Td gleich dem Grenzdruck, der durch die Abweichung von der elastischen Geraden bestimmt ist.
- Piezoelektrisches Bauelement nach Anspruch 11, dadurch 15 12) gekennzeichnet, daß das Bauelement (10) durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 polarisiert ist.
- Piezoelektrisches Bauelement nach Anspruch 11 oder 12, 13) 20 dadurch gekennzeichnet, daß die Metallelektroden (12) über Metallisierungsbahnen (14) miteinander verbunden sind.
- Piezoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 11 14) bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauelement (10) bis zu 1000 Einzelschichten (10, 11), insbesondere 200 bis 400 Einzelschichten (10, 11) aufweist.
- Piezoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 11 30 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauelement (10)

19

eine Stapelhöhe (h) von 5 bis 40 mm aufweist.

16) Piezoelektrisches Bauelement nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauelement (10) einen Arbeitshub von 5 bis 60 μ m aufweist.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No

·			PCT/DE 98/03687			
a. classi IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER H01L41/083 H01L41/22					
ccording to	o International Patent Classification (IPC) or to both national cla	assification and IPC				
	SEARCHED					
IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by class $H01L$	aifleation symbols)				
ocumenta	ation searched other than minimum documentation to the extent	that such documente are include	ded in the fields searched			
etronic c	data base consulted during the internationel search (name of da	ata base and, where practical, s	search terms used)			
Category *	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with Indication, where appropriete, of	the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	EP 0 350 941 A (HITACHI LTD) 17 January 1990 see abstract; figures 1,2 see column 1, line 19 - line 4 see column 3, line 50 - column see column 8, line 1 - line 2	1-16				
1	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 425 (E-0977), 13 September 1990 & JP 02 163983 A (TOYOTA MOTO 25 June 1990 see abstract	1-16				
		-/				
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family n	nembers are listed in annex.			
A" docum consi E" earlier filling 'L" docum which citatle 'O" docum other	categories of cried documents: nent delining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance r document but published on or after the international date nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or r meens nent published prior to the international filling date but than the priority date claimed	or priority date and cifed to understand invention "X" document of particul cannot be consider involve an inventive document of particul cannot be consider document is combinents, such combit to the art.	ished after the international filing date not in conflict with the application but it the principle or theory underlying the lar relevance; the claimed invention red novel or cannot be considered to e step when the document is taken alone lar relevance; the claimed invention red to involve an inventive step when the ned with one or more other such docunetion being obvious to a person skilled of the same patent family			
	actual completion of the international search		he international search report			
	21 April 1999	29/04/19				
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer				
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Visscher	Visscher, E			

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No
PCT/DE 98/03687

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	Relevant to claim No.
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	1 16
vol. 017, no. 006 (E-1302), 7 January 1993 & JP 04 239182 A (JAPAN AVIATION ELECTRON IND LTD), 27 August 1992 see abstract	1-16
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 001, 31 January 1996 & JP 07 240546 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 12 September 1995 see abstract	1,11
	·
	IND LTD), 27 August 1992 see abstract PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 001, 31 January 1996 & JP 07 240546 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 12 September 1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir. ational Application No
PCT/DE 98/03687

	Information on patent family members			PCT/DE 98/03687		
Patent document cited in search report		Publication date	F	Patent family member(s)		Publication date
EP 0350941	A	17-01-1990	JP JP DE DE US	20260 27387 689195 689195 51967	56 D 56 T	29-01-1990 08-04-1998 12-01-1995 13-04-1995 23-03-1993
						•
					*	
					÷	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen PCT/DF 98/03687

			101/02 30/0300/	
A. KLASSII IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES H01L41/083 H01L41/22			
Nach der int	ternationalen Patentklessifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifiketion und der IPK		
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchier IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo H01L	ole)		
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehärende Veröffentlichungen, so			
	er internetionalen Recherche konsultlerte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank un	nd evtl. verwendete Suchbegriffe)	
<u> </u>	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Belracht komm	enden Teile Betr. Anspru	ch Nr.
А	EP 0 350 941 A (HITACHI LTD) 17. Januar 1990 siehe Zusammenfassung; Abbildunge siehe Spalte 1, Zeile 19 - Zeile siehe Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 23 siehe Spalte 8, Zeile 1 - Zeile 2	43 4, Zeile	1-16	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 425 (E-0977), 13. September 1990 & JP 02 163983 A (TOYOTA MOTOR C 25. Juni 1990 siehe Zusammenfassung	ORP), -/	1-16	
X Weit entn	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang	Petentfemille	
"A" Veröffer aber n "E" älteree Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausgel "O" Veröffe "P" Veröffer dem b	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht els besondere bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden let ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhalt ernen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ein zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ein im Recherchenbericht genennten Veröffentlichung belegt werden ler die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) untlichung, die sich euf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nech eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.	oder dem Prioritäts Anmeldung nicht k Erfindung zugrund Theorie angegebe "X" Veröffentlichung vo kann allein aufgrur erfinderischer Tätig "Y" Veröffentlichung vo kann nicht els auf werden, wenn die Veröffentlichungg "&" Veröffentlichung, di	n besonderer Bedeutung; die beenspruci d dieser Veröffentlichung nicht eis neu o gkeit beruhend betrachtet werden n beeonderer Bedeutung; die beanspruci erlinderischer Tätigkeit beruhend betrach Veröffentlichung mit einer oder mehreren dieser Kategorie in Verbindung gebrach für einen Fachmenn naheilegend ist e Mitglied derselben Patentfamilie ist	der es der eliegenden hte Erfindung oder auf hte Erfindung tet anderen
	Abschlusses der internetionelen Recherche		s internationalen Recherchenberichts	
	1. April 1999	29/04/1	.999	
Neme und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europälsches Petentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter E Vissche		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. stionales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03687

Λ /F		98/0368/
C.(Fortsetz Kategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	16-14
varaâni ia .	Gezeichnung der Verbriehtlichtlig, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 006 (E-1302), 7. Januar 1993 & JP 04 239182 A (JAPAN AVIATION ELECTRON IND LTD), 27. August 1992 siehe Zusammenfassung	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 001, 31. Januar 1996 & JP 07 240546 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 12. September 1995 siehe Zusammenfassung	1,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int itionales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03687

Angaben zu Veröffentlichungen, d	PCT/DE 98/03687				
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) d Patentfamilie	er e	Datum der Veröffentlichung	
EP 0350941 A	17-01-1990	JP 2738 DE 68919 DE 68919	087 A 706 B 556 D 556 T 756 A	29-01-1990 08-04-1998 12-01-1995 13-04-1995 23-03-1993	
				,	
	·				